



corr. US 2003/0040585 A1

CRYSTALLINE POLYESTER

Patent number: JP2002284866 ✓
Publication date: 2002-10-03
Inventor: SHIRAI EIJI; AOKI KATSUTOSHI; MARUTA MASAYUKI
Applicant: KAO CORP
Classification:
- international: C08G63/672; C08L67/02; C08L77/12; G03G9/087
- european:
Application number: JP20010091343 20010327
Priority number(s):

Also published as:

 US2003040585 (A)
 DE10213867 (A1)

Abstract of JP2002284866

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystalline polyester which is moderately compatible with an amorphous resin, especially an amorphous polyester having a bisphenol A skeleton and is usable suitably for a toner-binding resin and so on; a polyester resin composition containing the above crystalline polyester; a toner-binding resin containing the above crystalline polyester or the above polyester resin composition; and such a toner for electronic photography that contains the above toner-binding resin.
SOLUTION: The crystalline polyester is obtained by polycondensing a monomer containing 0.1-1.0 mole % of a divalent aromatic compound and has a softening point of 85-150 deg.C; the polyester resin composition comprises the above crystalline polyester and an amorphous resin which is obtained by polycondensing a monomer comprising an alcoholic component containing 40 mole % or more of an aromatic compound having a bisphenol A skeleton; the toner-binding resin contains the above crystalline polyester or the above polyester resin composition; and the toner for electronic photography contains the above toner-binding resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-284866
(P2002-284866A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|----------------|------------|
| C 0 8 G 63/672 | | C 0 8 G 63/672 | 2 H 0 0 5 |
| C 0 8 L 67/02 | | C 0 8 L 67/02 | 4 J 0 0 2 |
| | 77/12 | 77/12 | 4 J 0 2 9 |
| G 0 3 G 9/087 | | G 0 3 G 9/08 | 3 3 1 |

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-91343(P2001-91343)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 白井 英治

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72)発明者 青木 克敏

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74)代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶性ポリエステル

(57)【要約】

【課題】非晶質樹脂、特にビスフェノールA骨格を有する非晶質ポリエステルと適度に相溶し、トナー用結着樹脂等に好適に用いられうる結晶性ポリエステル、該結晶性ポリエステルを含有したポリエステル樹脂組成物、該結晶性ポリエステル又はポリエステル樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該トナー用結着樹脂を含有した電子写真用トナーを提供すること。

【解決手段】2価の芳香族化合物を0.1～10モル%含有してなる単量体を縮重合させて得られ、軟化点が85～150℃である結晶性ポリエステル、前記結晶性ポリエステルと、ビスフェノールA骨格を有する芳香族化合物を40モル%以上含有してなるアルコール成分を含有してなる単量体を縮重合させて得られる非晶質樹脂とを含有してなるポリエステル樹脂組成物、前記結晶性ポリエステル又は前記ポリエステル樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹脂、並びに前記トナー用結着樹脂を含有してなる電子写真用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2価の芳香族化合物を0.1～10モル％含有してなる単量体を縮重合させて得られ、軟化点が85～150℃である結晶性ポリエステル。

【請求項2】 2価の芳香族化合物がビスフェノールA骨格を有するジオール化合物である請求項1記載の結晶性ポリエステル。

【請求項3】 2価の芳香族化合物以外の単量体を50％以上縮重合させた後、反応系に2価の芳香族化合物を添加し、さらに縮重合させて得られる請求項1又は2記載の結晶性ポリエステル。

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の結晶性ポリエステルと、ビスフェノールA骨格を有する芳香族化合物を40モル％以上含有してなるアルコール成分を含有してなる単量体を縮重合させて得られる非晶質樹脂とを含有してなるポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 結晶性ポリエステルの含有量が1～40重量％である請求項4記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～3いずれか記載の結晶性ポリエステル又は請求項4もしくは5記載のポリエステル樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹脂。

【請求項7】 請求項6記載のトナー用結着樹脂を含有してなる電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられる電子写真用トナーの結着樹脂等の好適に用いられうる結晶性ポリエステル、該結晶性ポリエステルを含有したポリエステル樹脂組成物、それらを含有したトナー用結着樹脂及び該トナー用結着樹脂を含有した電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法の大きな課題として、低温定着性の向上が挙げられる。そこで、低温定着性の改善策として、結晶性ポリエステルの添加した結着樹脂の使用が挙げられ、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルを含む結着樹脂も報告されている。

【0003】なお、特公昭62-39428号公報には、酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を50モル％以上含んだ結晶性ポリエステルと、酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を60％以上含んだ非晶質ポリエステルからなるトナーが開示されているが、前記結晶性ポリエステルは本発明の定義においては非晶質ポリエステルであり、たとえかかるポリエステルが結晶性ポリエステルであるとしても、結晶性ポリエステルと非晶質ポリエステルの構造が類似しすぎているため分散ドメインが観測できないほどに相溶してしまい、結晶性ポリエステルとしての優れた特性は全く発揮されない。

【0004】一方、結晶性ポリエステルとしては、脂肪

族ジオールを主成分とするものが知られているが、定着性や帯電性の良好なビスフェノールA骨格を有する非晶質ポリエステルとは相溶性が低く、通常の混練条件では満足する適度な分散性が得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非晶質樹脂、特にビスフェノールA骨格を有する非晶質ポリエステルと適度に相溶し、トナー用結着樹脂等に好適に用いられうる結晶性ポリエステルの提供することにある。また、本発明の他の目的は、該結晶性ポリエステルの含有したポリエステル樹脂組成物、該結晶性ポリエステル又はポリエステル樹脂組成物を含有したトナー用結着樹脂及び該トナー用結着樹脂を含有した電子写真用トナーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 2価の芳香族化合物を0.1～10モル％含有してなる単量体を縮重合させて得られ、軟化点が85～150℃である結晶性ポリエステル、(2) 前記結晶性ポリエステルと、ビスフェノールA骨格を有する芳香族化合物を40モル％以上含有してなるアルコール成分を含有してなる単量体を縮重合させて得られる非晶質樹脂とを含有してなるポリエステル樹脂組成物、(3) 前記結晶性ポリエステル又は前記ポリエステル樹脂組成物を含有してなるトナー用結着樹脂、並びに(4) 前記トナー用結着樹脂を含有してなる電子写真用トナーに関する。

【0007】

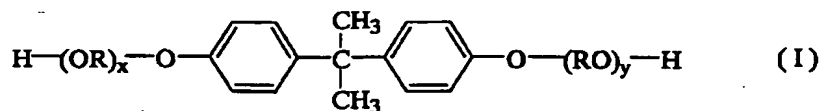
【発明の実施の形態】本発明の結晶性ポリエステルは、従来より公知のポリエステルと同様に、2価以上の多価アルコールからなるアルコール成分と、2価以上の多価カルボン酸化合物からなるカルボン酸成分とを含有した単量体を縮重合させて得られるが、全単量体中に、2価の芳香族化合物、好ましくはビスフェノールA骨格を有するジオール化合物が0.1～10モル％、好ましくは0.5～7.5モル％、より好ましくは1～5モル％含有されており、軟化点が85～150℃である本発明の結晶性ポリエステルは、全く新規なポリエステルである。本発明の結晶性ポリエステルは、芳香族化合物を少量ではあるが有しているために、ビスフェノールA骨格を40モル％以上含有した非晶質樹脂と適度に相溶し、両者を混合して得られるポリエステル樹脂組成物はトナーの結着樹脂として優れた性能を示す。

【0008】なお、本発明において、「結晶性」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が0.9以上1.1未満、好ましくは0.98～1.05であることをいい、また「非晶質」とは、軟化点と融解熱の最大ピーク温度の比(軟化点/ピーク温度)が1.1～4.0、好ましくは1.5～3.0であることをいう。

【0009】アルコール成分として用いられる2価の芳

香族化合物としては、式 (I) :

【0010】



【化1】

【0011】(式中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1~16、好ましくは1.5~5.0である)で表されるビスフェノールA骨格を有するジオール化合物が好ましく、具体的にはポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0012】また、カルボン酸成分として用いられる2価の芳香族化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

【0013】上記2価の芳香族化合物以外に用いられる単量体を以下に例示する。

【0014】アルコール成分としては、炭素数が2~6、好ましくは4~6の脂肪族ジオールが含有されているのが好ましい。

【0015】炭素数2~6の脂肪族ジオールとしては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール等が挙げられ、これらの中では α 、 ω -直鎖アルキルジオールがより好ましい。

【0016】炭素数2~6の脂肪族ジオールは、全体で、アルコール成分中に80モル%以上、好ましくは90~100モル%含有されているのが望ましく、特にその中の1種の脂肪族ジオールが、アルコール成分中の70モル%以上、好ましくは80モル%以上を占めているのが望ましい。

【0017】その他の2価のアルコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、水添ビスフェノールA等が挙げられる。

【0018】3価以上の多価アルコールとしては、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の芳香族アルコール；ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ト

リメチロールプロパン等の脂肪族アルコール；1,4-ソルビタン等の脂環式アルコール等が挙げられる。

【0019】カルボン酸成分としては、炭素数が2~6、好ましくは4~6、特に好ましくは4の脂肪族ジカルボン酸化合物が含有されているのが好ましい。

【0020】炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、コハク酸、アジピン酸及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。

【0021】炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸化合物は、全体で、カルボン酸成分中に、80モル%以上、好ましくは90~100モル%含有されているのが望ましく、特にその中の1種の脂肪族カルボン酸化合物が、カルボン酸成分中の70モル%以上、好ましくは80モル%以上を占めているのが望ましい。

【0022】炭素数2~6の脂肪族ジカルボン酸化合物以外にカルボン酸成分に含まれていてもよい2価のカルボン酸成分としては、セバシン酸、アゼライン酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸の脂肪族カルボン酸；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式カルボン酸；及びこれらの酸の無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。

【0023】3価以上の多価カルボン酸化合物としては、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環式カルボン酸；及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1~3)エステル等の誘導体等が挙げられる。

【0024】アルコール成分とカルボン酸成分は、不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒、重合禁止剤等を用いて、120~230℃の温度で反応させること等により縮重合させることができる。具体的には、樹脂の強度を上げるために全単量体を一括仕込みしたり、低分子量成分を少なくするために2価の単量体を先ず反応させた後、3価以上の単量体を添加して反応させる等の方法が挙げられる。また、重合の後半に反応系を減圧することにより、反応を促進させてもよいが、本発

明では、芳香族化合物が結晶性ポリエステルに与える影響を少なくし、少量で所望の効果をj得るために、2価の芳香族化合物以外の単量体を50%以上、より好ましくは80%、特に好ましくは90%以上縮重合させた後、反応系に2価の芳香族化合物を添加し、さらに縮重合させて得られる方法が好ましい。ここで、反応率は、縮重合する際の理論脱水量に対する、反応系からの水の留出量の割合(モル比)から求める。

【0025】結晶性ポリエステルの軟化点は、85~150℃、好ましくは90~140℃、特に好ましくは95~130℃であり、融解熱の最大ピーク温度は、好ましくは77~150℃、より好ましくは90~140℃、特に好ましくは110~130℃である。

【0026】さらに、本発明の結晶性ポリエステルは、ビスフェノールA骨格を有する芳香族化合物を含有したアルコール成分を含有した単量体を縮重合させて得られる非晶質樹脂と組み合わせて、トナー用結着樹脂等として好適に用いられるポリエステル樹脂組成物とすることができる。

【0027】非晶質樹脂としては、ポリエステル、ポリエステルポリアミド等が挙げられるが、本発明では、定着性や結晶性ポリエステルとの相溶性の観点から、ポリエステルが好ましい。

【0028】非晶質ポリエステルは、多価アルコール成分と、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とからなる単量体を縮重合させて得られる。

【0029】多価アルコール成分に含有されているビスフェノールA骨格を有する化合物は、結晶性ポリエステルの単量体として例示したものが同様に挙げられる。ビスフェノールA骨格を有する化合物の含有量は、アルコール成分中、ポリエステルの非晶質化、耐久性及び帯電性の観点から、40モル%以上が好ましく、60~100モル%がより好ましく、80~100モル%が特に好ましい。

【0030】ビスフェノールA骨格を有する化合物以外のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2~3)オキサイド(平均付加モル数1~10)付加物等が挙げられ、多価カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられる。

【0031】非晶質ポリエステルも、結晶性ポリエス

テルと同様にして製造することができる。

【0032】非晶質樹脂の軟化点は70~180℃、好ましくは100~160℃、融解熱の最大ピーク温度は50~85℃、好ましくは60~75℃、ガラス転移点は45~80℃、好ましくは55~75℃、クロロホルム不溶分率は0~50重量%であることが、それぞれ望ましい。なお、ガラス転移点は非晶質樹脂に特有の物性であり、融解熱の最大ピーク温度とは区別される。

【0033】結晶性ポリエステルの含有量は、保存性及び低温定着性の観点から、ポリエステル樹脂組成物中、1~40重量%が好ましく、5~40重量%がより好ましく、10~35重量%が特に好ましい。

【0034】一般に、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂とは相溶性が低い。しかし、結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の骨格が類似していると、両者が相溶し、結晶性ポリエステルの特性が発揮され難いが、本発明では結晶性ポリエステルと非晶質樹脂の骨格がある程度異なっているため、結晶性ポリエステルが非晶質樹脂中に適度に分散している。

【0035】本発明の結晶性ポリエステル及びポリエステル樹脂組成物は、トナー用結着樹脂として好適に用いることができる。

【0036】本発明の結晶性ポリエステル又はポリエステル樹脂組成物を含有した電子写真用トナーには、さらに着色剤、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜含有されていてもよい。

【0037】着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明のトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれにも使用することができる。着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~10重量部が好ましい。

【0038】荷電制御剤としては、ニグロシン染料、3級アミンを側鎖として含有するトリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等の正帯電性荷電制御剤及び含金属アゾ染料、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体等の負帯電性荷電制御剤が挙げられる。

【0039】離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロープッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワック

ス、アルコール系ワックス、エステル系ワックス等のワックスが挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して含有されていてもよく、またこれらのなかでは、結着樹脂との相溶性の観点から、カルナウバワックス及びポリエチレンワックスが好ましい。

【0040】ワックスの融点は、結晶性ポリエステル軟化点（ただし、2種以上の結晶性ポリエステルが含有される場合は、最も低い軟化点を有する結晶性ポリエステルの軟化点）よりも10℃以上、好ましくは10～50℃低いことが望ましく、その含有量は、結着樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましい。

【0041】本発明のトナーは、混練粉砕法等により得られる粉砕トナーが好ましく、例えば、結着樹脂、着色剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機、連続式二本ロール型混練機等で熔融混練し、冷却、粉砕、分級して製造することができる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて流動性向上剤等を添加してもよい。このようにして得られるトナーの体積平均粒子径は、好ましくは3～15μmである。

【0042】本発明のトナーの軟化点は、保存性及び定着性の観点から、90～150℃が好ましく、120～145℃がより好ましい。

【0043】本発明の電子写真用トナーは、磁性体微粉末を含有するときは単独で現像剤として、また磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分系現像剤として、もしくはキャリアと混合して二成分系現像剤として使用される。

【0044】

【実施例】〔軟化点〕高化式フローテスター（（株）島津製作所製、CFT-500D）を用い、1gの試料を昇温速度6℃/分で加熱しながら、プランジャーにより1.96MPaの荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりフローテスターのプランジャー降下量（流れ値）-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとするときh/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化点とする。

【0045】〔融解熱の最大ピーク温度及びガラス転移点〕示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却したサンプルを昇温速度10℃/分で測定し、融解熱の最大ピーク温度を求める。また、ガラス転移点は、前記測定で最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分から、ピークの頂点まで、最大傾斜を示す接線との交点の温度とする。

【0046】〔結晶性ポリエステルの分散性〕水スライドグラス（厚さ1mm、幅26mm、長さ76mm）上にトナー0.1gを広げて乗せた後、軽く振って、粒子

単位での観察が可能な程度に、過剰のトナーを除去する。スライドグラスを200℃のホットプレート上に乗せ、1分間放置した後、スライドグラス上のトナーを、顕微鏡「KEYENCE VH-5910・SONY COLOR VIDEO PRINTER」を用いて2000倍の倍率で観察する。結晶性ポリエステルの分散径を画像解析装置「ルーゼックス(III)」(ニレコ（株）製）により解析し、結晶性ポリエステルの分散性を以下の評価基準により評価する。なお、分散ドメインとは直径0.05μm以上のドメインを指し、分散ドメインが楕円径の場合は、長軸と短軸の長さの平均値を直径とする。

【0047】（評価基準）

1：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%未満が直径2μm以下である。

2：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径0.1～2μmであり、かつ直径0.1～1μm以下の分散ドメインが50面積%未満である。

3：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径0.1～2μmであり、かつ直径0.1～1μm以下の分散ドメインが50面積%以上90面積%未満である。

4：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径0.1～1μmである。

5：結晶性ポリエステルの分散ドメインの90面積%以上が直径2μm以下であり、かつ直径0.1μm未満の分散ドメインが結晶性ポリエステルの分散ドメインの10面積%を超えているか、または分散ドメインが確認できない。

【0048】結晶性ポリエステルの製造例1

表1に示す原料モノマーのうち、BPA-PO以外の原料モノマー及びハイドロキノ2gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。反応率は98%であった。次いで、反応系を常圧に戻し、BPA-POを添加して、1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。得られた樹脂を樹脂aとする。

【0049】結晶性ポリエステルの製造例2

表1、2に示す原料モノマー及びハイドロキノ2gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。得られた樹脂を樹脂b～hとする。

【0050】

【表1】

| | | 樹脂 a | | 樹脂 b | | 樹脂 c | | 樹脂 d | | 樹脂 e | |
|------------------------|----------------------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% |
| 成分 アルコール | 1,4-ブタンジオール | 1013 g | 86 | 1013 g | 86 | 1013 g | 90 | 1013 g | 90 | 1013 g | 90 |
| | 1,6-ヘキサンジオール | 143 g | 9 | 143 g | 9 | 143 g | 10 | 143 g | 10 | 143 g | 10 |
| | BPA-PO ¹⁾ | 218 g | 5 | 218 g | 5 | | | | | | |
| 酸成分 | フタル酸 | 1450 g | 100 | 1450 g | 100 | 1378 g | 95 | 1305 g | 90 | 1160 g | 80 |
| | テレフタル酸 | | | | | 104 g | 5 | 208 g | 10 | 416 g | 20 |
| 全単量体中の芳香族化合物の含有量 (モル%) | | 2.4 | | 2.4 | | 2.5 | | 5.1 | | 9.9 | |
| 軟化点 (℃) | | 121.1 | | 113.1 | | 112.6 | | 104.7 | | 90.3 | |
| 融解熱の最大ピーク温度 (℃) | | 124.3 | | 115.8 | | 114.3 | | 110.3 | | 98.2 | |
| 軟化点/ピーク温度 | | 0.97 | | 0.98 | | 0.99 | | 0.95 | | 0.92 | |

注) モル%は、アルコール成分、酸成分それぞれにおけるモル分率を示す。

1) ビス(フェノール)プロピレート付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0051】

【表2】

| | | 樹脂 f | | 樹脂 g | | 樹脂 h | | 樹脂 B | |
|------------------------|----------------------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% | 使用量 | モル% |
| 成分 アルコール | 1,4-ブタンジオール | 1013 g | 90 | | | 1013 g | 90 | 1013 g | 90 |
| | 1,6-ヘキサンジオール | 71.5 g | 5 | 1359 g | 95 | 143 g | 10 | 143 g | 10 |
| | BPA-PO ¹⁾ | 218 g | 5 | 218 g | 5 | | | | |
| 酸成分 | フタル酸 | 1378 g | 95 | 2071 g | 100 | 1450 g | 100 | 1015 g | 70 |
| | テレフタル酸 | 104 g | 5 | | | | | 624 g | 30 |
| 全単量体中の芳香族化合物の含有量 (モル%) | | 4.9 | | 2.0 | | 0 | | 14.9 | |
| 軟化点 (℃) | | 102.3 | | 81.2 | | 122.0 | | 63.3 | |
| 融解熱の最大ピーク温度 (℃) | | 110.5 | | 84.5 | | 124.6 | | 42.5 | |
| 軟化点/ピーク温度 | | 0.93 | | 0.98 | | 0.98 | | 1.49 | |

注) モル%は、アルコール成分、酸成分それぞれにおけるモル分率を示す。

1) ビス(フェノール)プロピレート付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0052】非晶質樹脂の製造例1

表3に示す原料モノマー及び酸化ジブチル錫4 gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、220℃で8時間かけて反応させた後、さらに8.3 kPaにて表3に示す軟化

点に達するまで反応させた。得られた樹脂を樹脂Aとする。

【0053】

【表3】

| | 樹脂 A |
|----------------------|--------|
| BPA-PO ¹⁾ | 2000 g |
| BPA-EO ²⁾ | 800 g |
| テレフタル酸 | 600 g |
| フタル酸無水コハク酸 | 500 g |
| フタル酸 | |
| 軟化点 (℃) | 150 |
| 融解熱の最大ピーク温度 (℃) | 66 |
| ガラス転移点 (℃) | 62.3 |
| 軟化点/ピーク温度 | 2.27 |

1) ビスフェノールAのプロピレノキサイド付加物(平均付加モル数:2.2モル)

2) ビスフェノールAのエチレノキサイド付加物(平均付加モル数:2.2モル)

【0054】非晶質樹脂の製造例2

表2に示す原料モノマー及びハイドロキノン2gを窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットル容の四つ口フラスコに入れ、160℃で5時間かけて反応させた後、200℃に昇温して1時間反応させ、さらに8.3kPaにて1時間反応させた。得られた樹脂を樹脂Bとする。

【0055】実施例1～3

表4に示す結着樹脂、着色剤、荷電制御剤、離型剤をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、二軸押出機によ

り熔融混練し、冷却、粗粉碎した。その後、ジェットミルにより粉碎し分級して、体積平均粒子径が7.5μmの粉体を得た。得られた粉体100重量部に、外添剤として「アエロジル R-972」(日本アエロジル(株)製)1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、トナーを得た。得られたトナーの軟化点、結晶性ポリエステル分散性を表5に示す。

【0056】

【表4】

| | | 結着樹脂 | 着色剤 | 荷電制御剤 | 離型剤 |
|-----|---|-----------|------------|-----------|-----------|
| 実施例 | 1 | a/A=20/80 | MOGUL-L= 4 | T-77= 1 | カルバ = 1 |
| | 2 | a/A=20/80 | ECB-301= 4 | LR-147= 1 | カルバ = 1 |
| | 3 | a/A=20/80 | MOGUL-L= 4 | T-77= 1 | SP-105= 1 |

注) MOGUL-L: カーボンブラック、キャボット社製

ECB-301: 青色顔料、大日精化社製

T-77: 負帯電性荷電制御剤、保土ヶ谷化学工業社製

LR-147: 負帯電性荷電制御剤、日本カーリット社製

カルバ(カルバワックスCI): 天然ワックス、加藤洋行社製

SP-105(SPRAY 105): ポリエチレンワックス、サゾール社製

【0057】実施例4～9、比較例1～4

表5に示す結着樹脂を使用した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの軟化点、結晶性ポリエステルの分散性を表5に示す。

【0058】試験例1〔保存性〕

トナー4gを温度45℃湿度60%の環境下で72時間放置し、トナーの凝集の程度を目視により判断し、以下の評価基準により、保存性を評価した。結果を表5に示す。

【0059】〔評価基準〕

◎: 凝集が全く認められない。

○: 凝集が殆ど認められない。

×: 凝集が認められる。

【0060】試験例2〔低温定着性〕

トナー4重量部とシリコンコートフェライトキャリア(関東電化工業社製、平均粒子径: 90μm)96重量部とを10分間ターブラーミキサーにて混合して現像剤を得た。次いで、複写機「AR-505」(シャープ(株)製)を改造した装置に実装し、定着ロールの温度を90℃から240℃へと順次上昇させながら画像出しを行った。

【0061】各定着温度で得られた画像を、500gの荷重をかけた底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムで5往復擦り、擦る前後の光学反射密度を反射濃度計「RD-915」(マクベス社製)を用いて測定した。両者の比率(擦り後/擦り前)が最初に70%を超える

定着ローラーの温度を最低定着温度とし、以下の評価基準により、低温定着性を評価した。結果を表5に示す。

【0062】〔評価基準〕

◎：最低定着温度が130℃未満

○：最低定着温度が130℃以上、150℃未満

×：最低定着温度が150℃以上

【0063】試験例3〔画像均一性〕

定着温度を200℃に設定した以外は、試験例2と同様にして、5cm×12cm、平均画像濃度1.4（反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）により測定）のベタ画像を印字し、10点の画像濃度を測定した。帯

電の不均一化が大きいほど、測定箇所による画像濃度のばらつきが大きくなり、画像品質が悪化する。結果を表5に示す。

【0064】〔評価基準〕測定した画像濃度の最大値と最小値の差が、

◎：0.2未満

○：0.2以上、0.4未満

×：0.4以上

【0065】

【表5】

| | | 結着樹脂 | トナー 軟化点 (℃) | 分散性 | 保存性 | 低温 定着性 | 画 像 均 一 性 |
|-------------|---|-----------|-------------------|-----|-----|-----------|-----------------------|
| 実 施 例 | 1 | a/A=20/80 | 141.3 | 4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 2 | a/A=20/80 | 141.5 | 4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 3 | a/A=20/80 | 141.7 | 4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 4 | b/A=20/80 | 140.2 | 3 | ◎ | ○ | ◎ |
| | 5 | c/A=20/80 | 140.7 | 2 | ◎ | ○ | ○ |
| | 6 | d/A=20/80 | 140.5 | 3 | ◎ | ○ | ◎ |
| | 7 | e/A=20/80 | 139.2 | 4 | ○ | ○ | ◎ |
| | 8 | f/A=20/80 | 140.5 | 3 | ◎ | ○ | ◎ |
| | 9 | a/A=35/65 | 137.2 | 3 | ○ | ◎ | ○ |
| 比 較 例 | 1 | b/A=20/80 | 141.3 | 1 | ◎ | ○ | × |
| | 2 | B/A=20/80 | 138.7 | 4 | × | ○ | ○ |
| | 3 | g/A=20/80 | 136.3 | 3 | × | ○ | ○ |
| | 4 | A=100 | 145.6 | — | ◎ | × | ◎ |

【0066】以上の結果より、結晶性ポリエステルが適度に分散した実施例のトナーは、保存性、低温定着性及び画像品質のいずれにも優れていることが分かる。これに対し、芳香族化合物を含有していない結晶性ポリエステを用いた比較例1のトナーは、結晶性ポリエステルの分散が不十分で、画像均一性に欠けており、非晶質樹脂同士を組み合わせた比較例2のトナー、軟化点の低い結晶性ポリエステを用いた比較例3のトナー、結晶性ポリエステを多量に含有した比較例4のトナーは、保存性に欠けており、非晶質ポリエステのみを結着樹脂

とした比較例5のトナーは低温定着性に、それぞれ欠けている。

【0067】

【発明の効果】本発明により、非晶質樹脂と適度に相溶し、トナー用結着樹脂等に好適に用いられうる結晶性ポリエステを提供することができる。さらに、かかる結晶性ポリエステを含有した特定の非晶質樹脂を含有したポリエステル樹脂組成物、それらを含有したトナー用結着樹脂及び該トナー用結着樹脂を含有した電子写真用トナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 丸田 将幸
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB02 CA08 EA07
4J002 CF03W CF03X CF09W CF10W
CL08X GP00
4J029 AA03 AB01 AD05 AE18 BA03
BA04 BA05 BF26 CB04A
CB05A CB06A JE182